



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 52 784 A 1**

⑤ Int. Cl. 7: **B 01 F 17/00**
C 08 F 2/24

②① Aktenzeichen: 198 52 784.5
②② Anmeldetag: 16. 11. 1998
④③ Offenlegungstag: 18. 5. 2000

DE 198 52 784 A 1

⑦① **Anmelder:**
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE

⑦④ **Vertreter:**
H. Weickmann und Kollegen, 81679 München

⑦② **Erfinder:**
Antonietti, Markus, Prof. Dr., 14558
Bergholz-Rehbrücke, DE; Landfester, Katharina, Dr.,
14482 Potsdam, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**
DE 44 17 476 A1
DE 43 32 005 A1
EP 02 78 660 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Osmotische Stabilisierung von Mini- und Mikroemulsionen und deren Anwendung zur Herstellung von Nanohybridpartikeln**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen, die aus einer organischen Phase und in einer wässrigen Phase gebildet sind, unter Verwendung eines Tensids und eines hydrophoben, eines osmotischen Druck aufbauenden Cotensids. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Mikro- oder Miniemulsionen.

DE 198 52 784 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen, die aus einer organischen Phase und einer wässrigen Phase gebildet sind, unter Verwendung eines Tensids und eines hydrophoben Cotensids. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Mikro- oder Miniemulsionen.

Mini- und Mikroemulsionen sind Dispersionen aus Wasser, einer Ölphase und einem oder mehreren oberflächenaktiven Tensiden, bei denen ungewöhnlich kleine Tröpfchengrößen realisiert werden. Bei Mikroemulsionen liegt die mittlere Tröpfchengröße im Bereich von 5 bis 50 nm, bei Miniemulsionen im Bereich von 50 bis 500 nm. Dabei gelten Mikroemulsionen als thermodynamisch stabil, während die Miniemulsionen als metastabil angesehen werden. Beide Arten von Dispersionen finden in der Technik breite Anwendung und können z. B. für Reiniger, in Kosmetik- und Körperpflegeprodukten, aber auch für organische und anorganische Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden.

Die Stabilität von Mini- und Mikroemulsionen kann durch Zugabe von sogenannten "Cotensiden" verbessert werden, die sich nur in der Ölphase bzw. in der tensidischen Grenzschicht lösen. Als technisch nützliche Cotenside wurden neben klassischen grenzflächenaktiven Verbindungen wie Cetylalkohol auch der Kohlenwasserstoff Hexadecan (Ugelstad et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 111 (1973), 503; Choi et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 23 (1985), 2973; Delgado et al., J. Polym. Sci., Poly. Sci. Ed. 24 (1986) 861), Dodecylmercaptan (Mouran et al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. 34 (1996), 1073) bzw. langkettige polymerisierbare Alkylmethacrylate (Chern und Chen, Colloid Polym. Sci. 275 (1997), 546) oder der Farbstoff Blue 70 (Chern et al., Polymer 39 (1998), 3767-3777) eingesetzt. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß kleine Mengen an hochmolekularem Polystyrol einen stabilisierenden Einfluß auf Styrol-Miniemulsionen haben (Miller et al., Macromolecules 28 (1995), 2754).

Derzeit wird angenommen, daß die Stabilisierung der Miniemulsionen durch das Cotensid über eine Einlagerung von langkettigen Verbindungen in die Grenzschicht zwischen Öl- und Wasserphase erfolgt (Miller et al., Macromolecules 28 (1995), 2772).

Die Polymerisation in Mikroemulsionen wurde vor kurzem in mehreren Übersichtsartikeln zusammenfassend beschrieben (Antoniotti et al., Macromol. Chem. Phys. 196 (1995), 441 und Candau in "Polymerisation in Organized Media", C. M. Palios, Hrsg., Gordon Science Publ., Philadelphia 1992). Im Prinzip geeignet, außerordentlich kleine Partikel und Satelliten herzustellen, ist das jetzige Problem der Polymerisation in Mikroemulsionen darin zu sehen, daß die Primärtröpfchen im Verlauf der Reaktion stark anwachsen. Dadurch entsteht ein sehr ungünstiges Partikelgrößen/Tensidmengenverhältnis, d. h. man braucht unverhältnismäßig viel Tensid in solchen Ansätzen, so daß ein technischer Einsatz im Moment noch ausgeschlossen ist. Auch hier besteht daher der Wunsch, zu stabileren feinteiligeren und in Bezug auf das Tensid effektiveren Mikroemulsionen zu kommen.

Die bisher zur Stabilisierung von Miniemulsionen verwendeten Cotenside zeigen jedoch erhebliche Nachteile. So führen Hexadecan bzw. Cetylalkohol zu unangenehmen Nebenerscheinungen bei der Verfilmung von aus den Miniemulsionen hergestellten Polymerlatices, z. B. Abscheiden einer Fettschicht bzw. Geruchskontamination. Langkettige Alkylmethacrylate bzw. Dodecylmercaptan greifen wiederum in das Polymerisationsgeschehen ein und können die Produkteigenschaften negativ verändern. Darüber hinaus basieren die bisherigen Methoden zur Stabilisierung von Mini- oder Mikroemulsionen auf Erkenntnissen, die unter spezifischen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden und nicht auf andere Situationen übertragbar sind.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, ein neues allgemeines Verfahren zur Bereitstellung von Mini- oder Mikroemulsionen mit verbesserter Stabilität bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu Herstellung von Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Mini- und Mikroemulsionen bereitzustellen.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen umfassend eine Ölphase und eine wässrige Phase unter Verwendung eines oberflächenaktiven Tensids und eines Cotensids, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Cotensid eine oder mehrere wasserunlösliche Verbindungen derart einsetzt, daß eine osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion entsteht, mit der Maßgabe, daß die wasserunlöslichen Verbindungen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan, langkettigen Alkylmethacrylaten und dem Farbstoff Blue 70.

Durch Neutronenstreuungsexperimente wurde gefunden, daß – im Gegensatz zur herrschenden Meinung des Standes der Technik – die "Cotenside" keineswegs an der Grenzschicht zwischen Öl- und Wasserphase aktiv werden. Damit erwiesen sich die klassischen Interpretationen der durch den Einsatz von Cotensiden verursachten Wirkungen als falsch und es steht der Weg zu einer neuen Klasse von Dispersionen offen, nämlich den osmotisch stabilisierten Mini- und Mikroemulsionen.

Zur Herstellung der Emulsion werden die Komponenten der Ölphase und der Wasserphase sowie das verwendete Tensid und Cotensid in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt. Dann wird nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Ultraschallbehandlung eine Emulsion erzeugt. Die Mengen an Tensid und Cotensid werden so eingestellt, daß eine stabilisierte Emulsion mit vorbestimmter Teilchengröße erhalten wird. Durch Zusatz der wasserunlöslichen Substanz wird in der Ölphase, die üblicherweise die disperse Phase der Emulsion ist, ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem durch die Oberflächenspannung der Tröpfchen aufgebauten Kapillar- oder Kelvin-Druck entgegenwirkt. Dies hat zur Folge, daß eine Ostwald-Reifung der Tröpfchen verzögert oder vermieden wird. Vorzugsweise ist die resultierende Emulsion das Produkt eines thermodynamischen Gleichgewichts, das durch eine effektive Druckbalance beschrieben wird. So können vom System auch Grenzflächenspannungen realisiert werden, die weit oberhalb der Gleichgewichtssättigungsspannung liegen (nicht vollständige Oberflächenbedeckung), d. h. das System kann das zusätzlich vorhandene oberflächenaktive Tensid (z. B. ein klassisches anionisches, kationisches, amphotheres oder nichtionisches Tensid) weit effektiver zur Stabilisierung der Grenzfläche als bei einer nicht osmotisch stabilisierten Emulsion nutzen. Die erfindungsgemäße osmotische Stabilisierung von Mini- und Mikroemulsionen erlaubt somit erstmals gezielte Vorhersagen, über die benötigten Mengen an Cotensiden und Tensiden, die zur Herstellung stabilisierter Emulsionen mit gewünschten

Partikelgrößen benötigt werden.

Die Vorteile der osmotischen Stabilisierung bestehen darin, daß metastabile Miniemulsionen zu thermodynamischen stabilen Miniemulsionen werden, Mikroemulsionen weitaus feinteiliger und gegen Polymerisation stabiler hergestellt werden können und daß generell Emulsionen mit einer breiten Variation von Partikelgrößen und geringer Polydispersität erhältlich sind. Durch die vorliegende Erfindung werden auch Verfahren zur Polymerisation bzw. Polykondensation in Mini- oder Mikroemulsionen bereitgestellt, bei denen eine polymerisierbare Ölphase durch Zugabe von wasserunlöslichen Verbindungen osmotisch stabilisiert wird. Dies hat zur Folge, daß die durch Polymerisation bzw. Polykondensation aus den Emulsionen entstehenden Polymerlatizes in erheblicher feinerer und gleichmäßigerer Form erzeugt werden können.

Die notwendige Menge wasserunlöslicher Verbindungen kann dabei aus ihrem Molekulargewicht, der gewünschten Partikelgröße der Emulsion, der Restwasserlöslichkeit der ultrahydrophoben Verbindung sowie dem notwendigen osmotischen Druck berechnet werden. Sie liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

Erfindungsgemäß sind wasserunlösliche Verbindungen geeignet, die sich mit der Ölphase mischen und eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ g/l., besonders bevorzugt weniger als $5 \cdot 10^{-6}$ g/l., und am meisten bevorzugt weniger als $5 \cdot 10^{-7}$ g/l., bei Raumtemperatur aufweisen. Beispiele hierfür sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere volatile und gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe (vorzugsweise Siedepunkt $\leq 200^\circ\text{C}$ bei Normaldruck), z. B. Fluorkohlenwasserstoffe, Silane, Organosilane, Siloxane, langkettige Ester, Öle wie etwa Pflanzenöle, z. B. Olivenöl, hydrophobe Farbstoffmoleküle, verkappte Isocyanate sowie oligomere Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft, da es eine gezielte Auswahl von ultrahydrophoben Verbindungen entsprechend der geplanten Anwendung für die Emulsion ermöglicht. So stehen für Emulsionen die für pharmazeutische oder kosmetische Zwecke eingesetzt werden, physiologisch verträgliche Cotenside, z. B. pflanzliche Öle, zur Verfügung. Andererseits können bei einer Emulsion, die polymerisierbare Monomere in der Ölphase enthält, die Cotenside so ausgewählt werden, daß sie mit dem resultierenden Polymerprodukt kompatibel sind. So können Cotenside verwendet werden, die eine hohe Volatilität besitzen oder/und in nützlicher Weise bei einer evtl. Weiterverwendung der polymeren Dispersion zum Einsatz kommen, z. B. als Weichmacher (langkettige Ester) bzw. Reaktionspartner (verkappte Isocyanate, Polykondensationsprodukte), so daß sie positiv zur Zielerzielung beitragen können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Stabilisierung von Mini- und Mikroemulsionen wird insbesondere dann eingesetzt, wenn die Ölphase der Emulsion polymerisierbare organische Monomere wie etwa ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält. Spezifische Beispiele für polymerisierbare organische Monomere sind einfach oder mehrfach ungesättigte Olefine, Styrol, substituierte Styrole, Acrylverbindungen und substituierte Acrylverbindungen sowie Gemische von zwei oder mehreren derartiger Verbindungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt vorzugsweise weiterhin eine Polymerisation der osmotisch stabilisierten Mikro- oder Miniemulsion. Aufgrund der Stabilisierung kann die Polymerisation der Emulsion ohne wesentliche Änderung des Teilchendurchmessers erfolgen.

Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Nanohybridpartikeln, z. B. Polymerpartikeln mit darin verkapselten inerten Feststoffpartikeln, z. B. anorganischen Materialien wie Metallkolloide, oxidische Partikel wie SiO_2 , TiO_2 , CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 , Zeolithe, Eisenoxide wie Fe_2O_3 , ZnO , CuO , CrO_2 , ZrO_2 , Fluor- und Hydroxyapatite und Feinruß, oder organischen Materialien wie kolloidale Farbstoffaggregate beispielsweise als Pigmente, Füllstoffe oder Magnetpartikel eingesetzt werden können. Vorzugsweise werden Feststoffpartikel verkapselt, die eine hydrophobe oder eine hydrophobisierte Oberfläche aufweisen. Die Hydrophobisierung der Oberfläche kann durch Zugabe von Substanzen erfolgen, die eine Monoschicht auf den Feststoffpartikeln bilden können, z. B. langkettige Carbonsäuren. Die Größe der Feststoffpartikel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 400 nm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 250 nm und bevorzugt im Bereich von 10 bis 200 nm. Die Größe der Emulsionströpfchen wird der Größe der zu verkapselnden Feststoffpartikel angepaßt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch Polymerisation von Mikro- oder Miniemulsionen insbesondere von osmotisch stabilisierten Mikro- oder Miniemulsionen, eine effiziente Einbettung von Feststoffpartikeln in die Polymerhülle erreicht werden kann. Vorzugsweise werden mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%, noch stärker bevorzugt mindestens 90% und am meisten bevorzugt mindestens 95% der Feststoffpartikel eingebettet. Weiterhin kann durch das erfindungsgemäße Verfahren auch die Bildung von Homopolymerioartikeln, d. h. Bildung reiner Polymerpartikel ohne darin verkapselte Feststoffpartikel, vermieden werden. Die durch Polymerisation erhaltenen Dispersionen können daher homogen verfilmt werden, wobei die resultierenden Filme eine hohe mechanische Stabilität und Säureresistenz aufweisen. Aufgrund der homogenen Verkapselung können die resultierenden Nanohybridpartikel beispielsweise für Farben oder Beschichtungen mit einer hohen coloristischen Effizienz eingesetzt werden.

Der Nachweis der Einkapselung von Feststoffpartikeln in die Polymerpartikel kann mit Hilfe von Transmissions-Elektronenmikroskopie und/oder Ultrazentrifugation erfolgen.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion umfassend eine Ölphase, eine wässrige Phase, ein oberflächenaktives Tensid und ein Cotensid, wobei als Cotensid eine oder mehrere ultrahydrophobe Verbindungen in ausreichender Menge zur osmotischen Stabilisierung der Emulsion vorhanden sind, mit der Maßgabe, daß die ultrahydrophoben Verbindungen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan sowie langkettigen Alkylmethacrylaten.

Die erfindungsgemäße osmotisch stabilisierte Emulsion hat eine sehr hohe Lagerstabilität. So ist sie vorzugsweise mindestens für 30 Tage und besonders bevorzugt für mindestens 6 Monate bei Raumtemperatur stabil, d. h. der mittlere Tröpfchendurchmesser ist im wesentlichen konstant. Für Polymerisationsreaktionen können jedoch auch Emulsionen mit geringerer Stabilität (z. B. 2 Tage bei Raumtemperatur) eingesetzt werden, falls eine kurzfristige Weiterverarbeitung möglich ist.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Emulsion einer partikulären Ölphase und

darin dispergierten Feststoffpartikeln. Aus dieser Emulsion kann eine Zusammensetzung von Nanohybridpartikeln hergestellt werden, umfassend ein Kern aus Feststoffpartikeln verkapselt in einer Hülle eines organischen Polymers. Vorzugsweise sind mehr als 60%, besonders bevorzugt mehr als 80%, noch stärker bevorzugt mehr als 90% und am meisten bevorzugt mehr als 95% der Feststoffpartikel in einer Polymerhülle verkapselt. Weiterhin ist bevorzugt, daß die Zusammensetzung weniger als 40%, besonders bevorzugt weniger als 20%, noch stärker bevorzugt weniger als 10% und am meisten bevorzugt weniger als 5% Homopolymerpartikel enthält.

Weiterhin soll die Erfindung durch die nachfolgenden Beispiele und Figuren erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 das Ergebnis von Neutronenstreuungsexperimenten an Miniemulsionen und daraus hergestellten Polymerlatizes und

Fig. 2 die schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Nanohybridpartikeln

Fig. 3 eine elektronenmikroskopische Aufnahme von CaCO_3 enthaltenden Hybridpartikeln.

Beispiele

1. Neutronenstreuungsuntersuchungen

1.1

1 g deuteriertes Styrol und 40 mg Hexadecan wurden vermischt und einer Lösung von 12 mg Natriumdodecylsulfat (SDS) und 4 ml D_2O zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde die Emulsion für 25 s mit Ultraschall behandelt (Emulsion 1). Emulsion 2 enthielt zusätzlich 80 mg Polystyrol ($M_w = 244500 \text{ g Mol}^{-1}$).

Aliquots dieser Emulsionen wurden auf 70°C erhitzt und mit $15 \text{ mg K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ versetzt. Nach 3 h war die Polymerisation beendet. Die Produkte wurden Latizes 1 und 2 bezeichnet.

Kleinwinkel-Neutronenstreuungsexperimente wurden an den Detektorpositionen 1,1 m, 5 m und 20 m des Kleinwinkelinstruments D11 bei ILL, Grenoble durchgeführt. Nähere Angaben zu Instrumenten und zur Datenverarbeitung finden sich bei Lindner in: Modern Aspects of Small-Angle Scattering (Hrsg: H. Brumberger), NATO ASI Series C, Vol. 451, Kluver, Dordrecht, Niederlande, 1993.

Die Streuungsintensität wurde durch Kalibrierung mit Wasser auf einer absoluten Skala ermittelt. Die Probe wurde in dem zu ihrer Herstellung verwendeten D_2O bei einer Konzentration von 20% unverdünnt vermessen. Der Streuungsvektor ist als $q = 4\pi/\lambda \times \sin(\Theta/2)$ definiert, wobei λ die Neutronenwellenlänge ($0,6 \text{ nm} \pm 8\%$) und Θ der Streuungswinkel ist. Zur Datenanalyse wurde der Formfaktor eines polydispersen homogenen sphärischen Partikels (Huang et al., Colloid Interf. Sci. 132 (1989), 34; Hayter, in: Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions, V. Degiorgio, M. Corti (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam, 1985, P.59) an die Skalierungskurve unter Verwendung einer nichtlinearen Kleinstquadrat-Analyse angepaßt.

1.2 Ergebnisse

Durch Verwendung von deuteriertem Styrol und Wasser war die Kleinwinkel-Neutronenstreuung besonders sensitiv für das Tensid (SDS) und das Cotensid (Hexadecan). In **Fig. 1** ist das Verhalten der unterschiedlichen Miniemulsionen und Latizes als $I(q)$ gegenüber q dargestellt. Es lassen sich daraus folgende charakteristische Merkmale ableiten:

(1) Bei einem Wert von $q < 0,02 \text{ nm}^{-2}$ zeigen alle Kurven eine q^{-4} Abhängigkeit, was auf ein reines Zweiphasensystem mit scharfen Grenzen hinweist. Es ist daraus zu folgern, daß das Hexadecan homogen über das gesamte Tröpfchen oder über den gesamten Latexpartikel verteilt ist und keine Anreicherung nahe der Grenzfläche zeigt.

(2) Für alle Latizes tritt ein Peak bei etwa $0,0162$ bis $0,0166 \text{ nm}^{-1}$ auf, der die Größe der Tröpfchen und Partikel anzeigt. Unter Verwendung des Formfaktors kann aus diesem Peak eine Tröpfchengröße im Bereich von 120 bis 123 nm errechnet werden, was in Einklang mit dynamischen Lichtstreuungsexperimenten durchgeführt an verdünnten Proben steht.

Besonders bedeutend ist, daß die Position des Peaks konstant bleibt. Die zeigt, daß die Teilchengröße während der Polymerisation unverändert bleibt, d. h. die Polymerisation gibt die ursprünglichen Tröpfchen wider. Die Anwesenheit von Polystyrol führt nicht zu Unterschieden.

(3) Bei hohen Werten von q sind die Streuungskurven der Latexteilchen durch einen konstanten Streuungshintergrund gekennzeichnet. Bei den ursprünglichen Miniemulsionen fällt die Kurve hingegen zu Werten mit geringerer Intensität ab. Dieser Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß die Verteilung des Hexadecans innerhalb den flüssigen Proben homogen und innerhalb den Latizes leicht heterogen ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Hexadecan zwar mit Styrol, aber nicht mit Polystyrol mischbar ist.

Beispiele 2 bis 9

Polymerisation von osmotisch stabilisierten Miniemulsionen

Ansatz: 6 g Styrol + Cotensid (siehe jeweiliges Beispiel)

24 g Wasser

6 g Styrol + Cotensid wurden zu 24 g Wasser und 72 mg SDS oder 200 mg Di-Cetyltrimethylammonium-Tartrat (CTMA_2 -Tartrat) gegeben und bei voller Magnetrührstufe eine Stunde gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Ultrasonic Disintegrator, Typ: UD-20 von Techpan) und einer Behandlungsdauer von 1 Minute bei Stufe 5 wurde die Miniemulsion hergestellt. Die Polymerisation fand bei 72°C statt, die Initiierung erfolgte mit $120 \text{ mg K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder 100 mg

2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V50). Reaktionszeit: ca. 3 Stunden.

Bsp.	6 g Styrol + Cotensid	Partikelgröße d (nm)	Tensid	Initiator
2	153 mg Decahydro- naphthalin	103,0	72 mg SDS	120 mg K ₂ S ₂ O ₈
3	337 mg Octamethylcyclo- tetrasiloxan	108,7	72 mg SDS	120 mg K ₂ S ₂ O ₈
4	159 mg Tetraethylsilan	100,2	72 mg SDS	120 mg K ₂ S ₂ O ₈

Bsp.	6 g Styrol + Cotensid	Partikelgröße d (nm)	Tensid	Initiator
5	572 mg Perfluoromethyl- decalin	89,0	72 mg SDS	120 mg K ₂ S ₂ O ₈
6	211 mg Hexafluorbenzol	87,0	72 mg SDS	120 mg K ₂ S ₂ O ₈
7	526 mg Olivenöl	80,0	72 mg SDS	120 mg K ₂ O ₂ O ₈
8	159 mg Tetraethylsilan	74,2	200 mg CTMA ₂ - Tartrat	100 mg V50
9	566 mg Perfluoromethyl- decalin	74,3	200 mg CTMA ₂ - Tartrat	100 mg V50

Beispiel 10

Herstellung von Miniemulsionen mit polymerisierbaren Monomeren und verkappten Isocyanaten als Cotensid

6 g einer Monomermischung aus Styrol, Butylmethacrylat, Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethacrylat wurde mit 2,8 g eines verkappten Isocyanats (Bayer KAX2279) gemischt und wie oben beschrieben in 24 g H₂O mit 72 mg SDS (Natriumdodecylsulfat) emulgiert.

Es entstanden monodisperse, stabile Nanoteilchen mit d = 103 nm.

Beispiele 11 bis 14

Herstellung von Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Miniemulsionen

11.

150 bis 600 mg CaCO₃ Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 80 nm (Fa. Solvay), die mit einer Monolage aus Stearinsäure versehen sind, wurden mit 6 g Styrol und 250 mg Hexadecan eine Stunde dispergiert.

Diese Dispersion wurde zu 24 g Wasser und 200 mg Cetyltrimethylammoniumterephthalat (bzw. 72 mg SDS) gegeben und bei voller Magnetrührerstufe eine Stunde gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabs (1 Minute bei Stufe 5) wurde eine Miniemulsion hergestellt. Die Polymerisation fand bei 72°C statt, die Initiierung erfolgte mit 150 mg V50 (bzw. 120 mg K₂O₂O₈). Nach 3 Stunden war die Reaktion beendet. In Fig. 2 ist die Prozedur zur Herstellung der Nanohybridpartikel schematisch dargestellt. Fig. 3 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der resultierenden Nanohybridpartikel.

12.

Es wurde Butylacrylat statt Styrol als Monomer verwendet. Während die Filmbildungstemperatur von Polystyrol bei

ca. 100°C liegt, zeichnet sich Polybutylacrylat mit -50°C durch eine niedrige Filmbildungstemperatur aus.

13.

5 Zur Vernetzung des Styrols wurden Polymerisationsreaktionen entsprechend Beispiel 11 mit bis zu 2% Diisopropenylbenzol durchgeführt, das dem Styrol beigemischt wurde. Eine Vernetzung des Butylacrylats erfolgte entsprechend Beispiel 12 durch Zugabe von Ethylenglycoldimethacrylat.

14.

10 Die Initiierung der Polymerisation von Styrol gemäß Beispiel 11 erfolgte durch 150 mg 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN). Dabei wurde das AIBN der Styrolphase beigemischt. Die Reaktionstemperatur betrug 65°C.

Beispiele 15 bis 16

15

Herstellung von Mikroemulsionen

15.

20 6 g Styrol und 250 mg Tetraethylsilan wurden zu 24 g Wasser und 4,5 g CMTA₂-Tartrat gegeben und bei voller Magnetrührstufe eine Stunde gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (1 min bei Stufe 5) wurde eine stabile Mikroemulsion hergestellt. Die Polymerisation erfolgte mit 100 mg V50. Die Reaktionszeit war ca. 3 h. Der mittlere Durchmesser der durch Polymerisation entstandenen Latexteilchen betrug 15 nm.

25

16.

Als Tensid wurden 6 g SDS anstelle des CTMA₂-Tartrats verwendet. Es entstand eine transparente Mikroemulsion. Die Polymerisation erfolgte mit 120 mg K₂S₂O₈. Der resultierende Polymerlatex hatte eine mittlere Teilchengröße von 30 nm.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen umfassend eine Ölphase und eine wässrige Phase unter Verwendung eines oberflächenaktiven Tensids und eines Cotensids, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Cotensid eine oder mehrere wasserunlösliche Verbindungen derart einsetzt, daß eine osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion entsteht, mit der Maßgabe, daß die wasserunlöslichen Verbindungen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan, langkettigen Alkylmethacrylaten sowie dem Farbstoff Blue 70.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen Verbindungen in einer Menge zugesetzt werden, um eine thermodynamisch stabile Emulsion mit einem vorbestimmten Teilchendurchmesser zu ergeben, die thermodynamisch stabil gegenüber einer Änderung der Teilchengröße ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus volatilen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffen, Silanen, Organosilanen, Siloxanen, langkettigen Estern, Ölen, hydrophoben Farbstoffmolekülen und verkappten Isocyanaten sowie oligomeren Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukten.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase in disperser Form vorliegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase polymerisierbare organische Monomere enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren organischen Monomere aus ethylenischen ungesättigten Verbindungen ausgewählt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren organischen Monomere ausgewählt werden aus einfach oder mehrfach ungesättigte Olefinen, Styrol, substituierten Styrolen, Acrylverbindungen und substituierten Acrylverbindungen sowie Gemischen von zwei oder mehreren derartiger Verbindungen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine wasserunlösliche Verbindung verwendet wird, die mit den Komponenten der Ölphase und gegebenenfalls daraus gebildeten Polymerprodukten kompatibel ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlösliche Verbindung in einem Anteil von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion weiterhin darin dispergierte Feststoffpartikel enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffpartikel eine hydrophobe oder hydrophobisierte Oberfläche aufweisen.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffpartikel eine mittlere Größe von 1 bis 250 nm aufweisen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, weiterhin umfassend das Polymerisieren der Emulsion ohne wesentliche Änderung des Teilchendurchmessers.
14. Osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion umfassend eine Ölphase, eine wässrige Phase, ein oberflächenaktives Tensid und ein Cotensid, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Cotensid eine oder mehrere ultrahydrophobe

65

DE 198 52 784 A 1

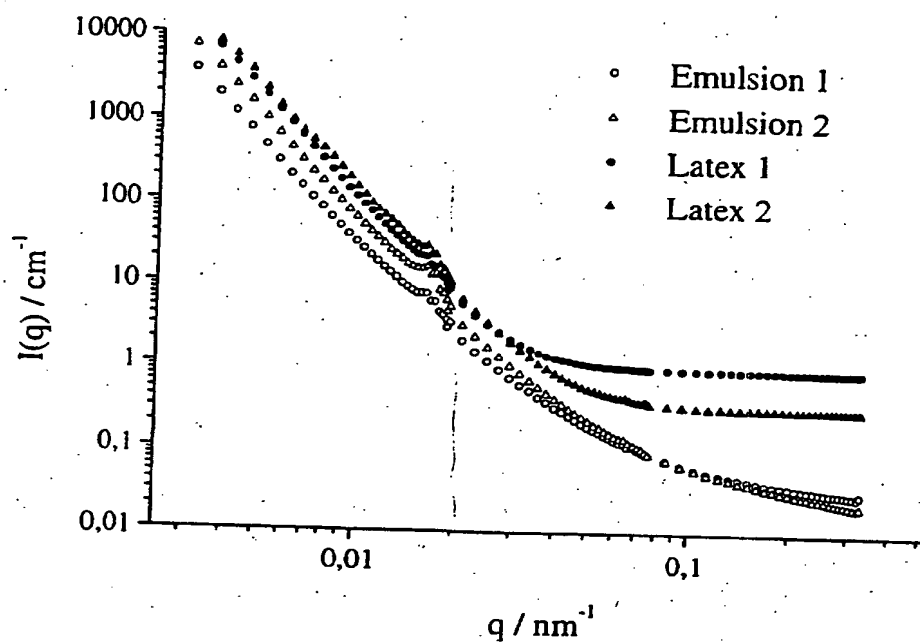
Verbindungen in ausreichender Menge zur osmotischen Stabilisierung der Emulsion vorhanden sind, mit der Maßgabe, daß die ultrahydrophoben Verbindungen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan sowie langkettigen Alkylmethacrylaten.

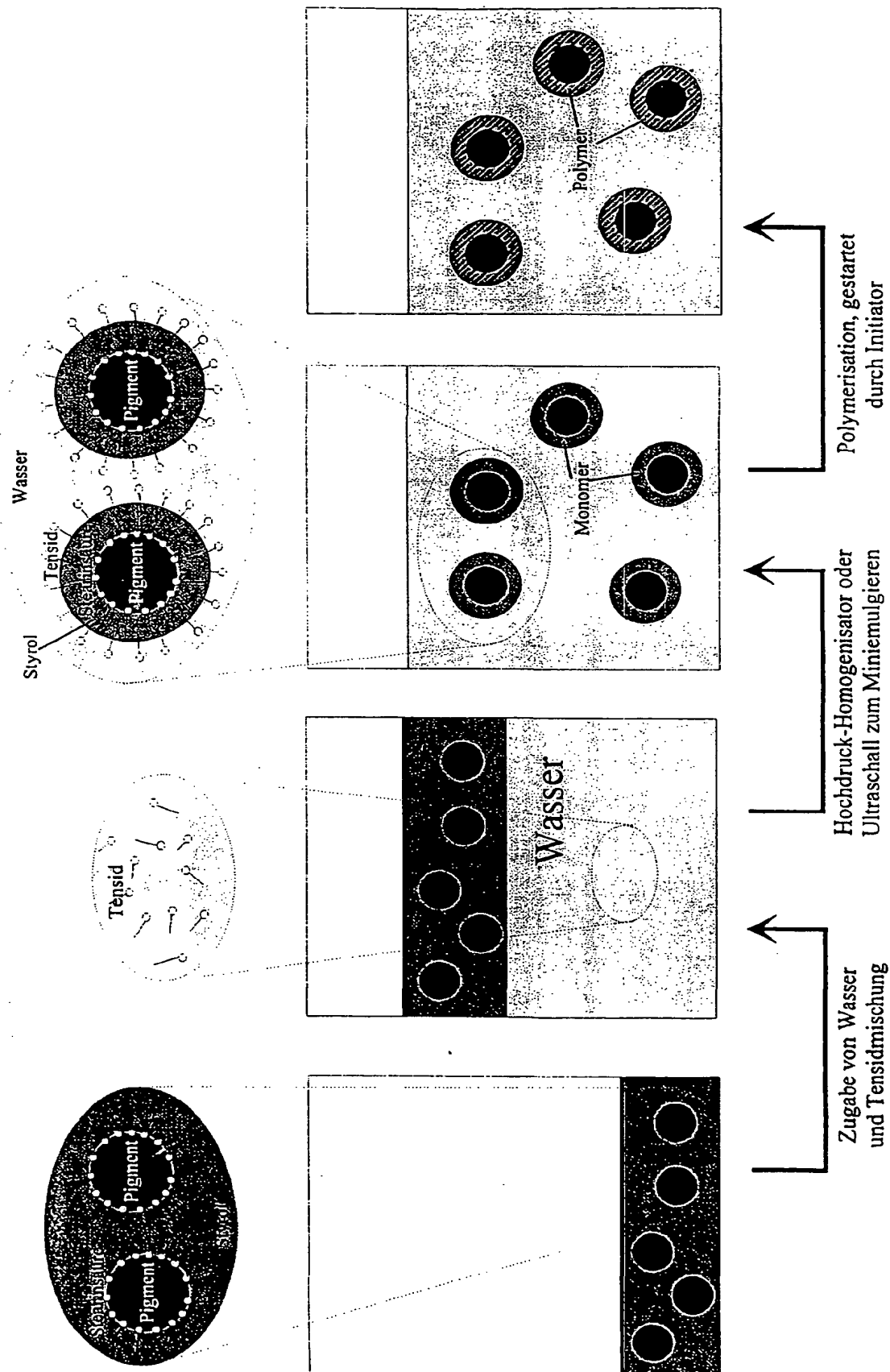
15. Emulsion nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie für mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur stabil ist.

16. Emulsion nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase partikulär ist und darin dispergierte Feststoffpartikel enthält.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Abbildung 1





Miniemulsion:
jedes Monomertropfchen
enthält ein Pigmentteilchen

Endlatex:
Anzahl, Größe und
Struktur der Partikel identisch
mit Tröpfchen in Miniemulsion

Abbildung 2

TI 000489 280798 M20000 <--> .4µm
NB CA ME3D THFNI USG-0000 I89E-11

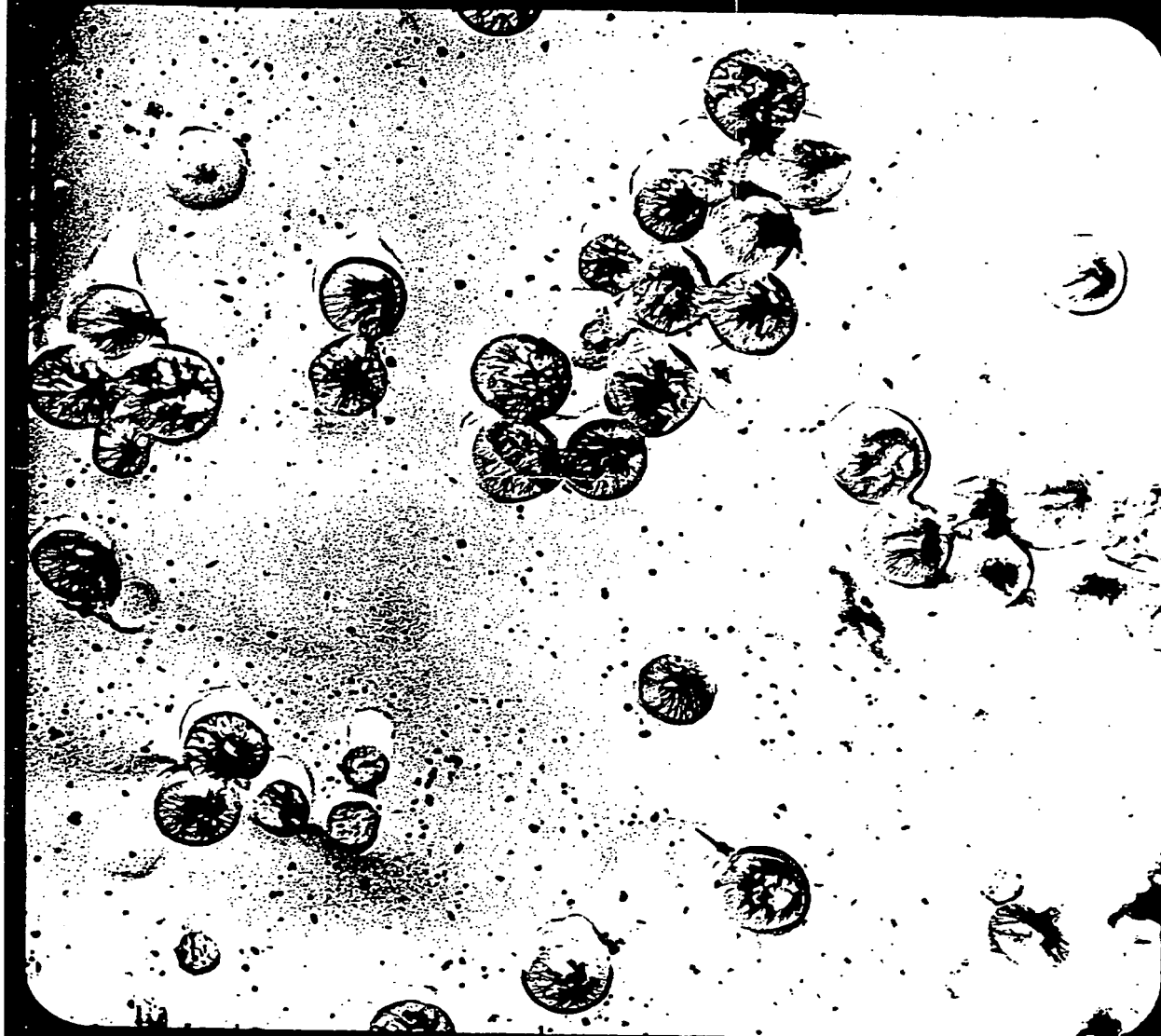


Abbildung 3